

アミノ基を末端に有するチオール単分子膜電極を用いたインジゴイオンの酸化還元挙動

著者	山口 孝浩, 遠藤 佑太, 小村 照寿, 高橋 光信
雑誌名	Electrochemistry = 電気化学および工業物理化学
巻	74
号	1
ページ	59-64
発行年	2006-01-01
URL	http://hdl.handle.net/2297/36483

doi: 10.5796/electrochemistry.74.59

アミノ基を末端に有するチオール単分子膜電極を用いたインジゴイオンの酸化
還元挙動

山口 孝浩*, 遠藤 佑太, 小村 照寿, 高橋 光信
金沢大学大学院自然科学研究科物質科学専攻(〒920-1192 金沢市角間町)

Voltammetric and Impedance Study of Interaction of Indigo Ion with Thiol
Monolayers having Terminal Amino Groups Modified Gold Electrode

Takahiro YAMAGUCHI*, Yuta ENDO, Teruhisa KOMURA, Kohshin TAKAHASHI
Division of Material Sciences, Graduate School of Natural Science and Technology,
Kanazawa University (Kakumamachi, Kanazawa, 920-1192, Japan)

The influences of thiol monolayers having terminal amino groups on the electron transfer rate for indigotetrasulfonate have been examined by cyclic voltammetry and ac impedance spectroscopy. The electron transfer rate for indigotetrasulfonate decrease with increasing pH at a bare Au electrode. The adsorption of indigotetrasulfonate ion onto 4-aminothiophenol monolayer, at low pH values, resulted primarily from an electrostatic attraction between the protonated terminal amino groups and the anions. An increase in solution pH, however, 4-aminothiophenol, cystamine, and 4-mercaptopyridine monolayer-modified electrode showed a increase in electrochemical reversibility with deprotonation of the terminal amino groups. Whereas 11-amino-1-undecanethiol, which is long-chain thiol having terminal amino groups impedes the electrode reaction of $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$, this monolayer raised the apparent rate constant for indigotetrasulfonate to twice that observed at a bare Au in pH 6. Furthermore, in the presence of ethylenediamine or triethylenetetramine at pH 8, indigotetrasulfonate was obtained the reversible wave using at a bare Au. We propose a chemical interaction between the amine groups of the thiol monolayer and the carbonyl groups of indigotetrasulfonate. We postulate that protons transfer from the reduced indigo ion to the unprotonated terminal amino groups of thiols.

Key Words: 4-aminothiophenol, 11-amino-1-undecanethiol, Indigotetrasulfonate, Self-assembled Monolayer, Interfacial Electron Transfer

1 緒言

チオール自己集合膜電極は、チオール分子末端基のデザインにより様々な機能を持つ修飾電極を簡便に得ることが出来るため、電子移動反応の制御・解明など基礎化学的な研究には都合がよい¹⁻³⁾。例えば、イオン性末端基を有するチオール分子を緻密で規則正しい単分子膜として電極上に集積すれば、固体と溶液との間の電子移動や分子認識にどのような静電相互作用が有効なのかを検討することが出来る^{4, 5)}。また、その規則性から水素結合、双極子相互作用や疎水相互作用など非常に弱い力の協同効果も評価できる可能性を秘めている。このような電極・レドックスイオン間の相互作用を解明し、特定の反応物質の電子移動を選択的・効率的に制御出来る機能界面を構築することは電極触媒やセンサ

素子等への応用に非常に役立つ⁶⁻¹¹⁾．特に電極触媒・生体内酸化還元に必要な役割を担うポルフィリン¹²⁻¹⁴⁾やキノン類¹⁵⁾などの有機物質の酸化還元を電極上で効率良く制御することは電極素子の新しい応用へと結びつくと思われる．また，生体内などでの特異的な分子間相互作用と電子移動の関係を理解することが出来るなら，修飾電極としての応用の可能性は大きな広がりを持つ．

本研究では酸化還元部位として二つの環状ケトンを有するインジゴテトラスルホン酸 (ITS) の酸化還元挙動 (Scheme 1) について検討してきた^{16, 17)}．先の報告で示したように，裸の金電極とは異なり，4-アミノチオフェノール(ATP)単分子膜電極では酸性よりも中性の溶液で ITS の速い電子移動が起こる．しかも面白いことに pH6 における ATP 単分子膜電極の場合 pH2 の裸の金電極での ITS の見かけの速度定数よりも大きな値が得られた．我々はこの結果から ITS の電子移動速度の増加は (1) ITS の電極に対する配向性の最適化，(2) ITS の酸化還元過程におけるアミノ基と ITS のカルボニル酸素との緩やかな水素結合によるプロトン供給，といった二つの仮定を考えた．本研究ではこの仮定をもとにこの現象をさらに検討することを目的とした．具体的にはアミノ末端を有する数種のチオール単分子膜に対する ITS の pH に対する酸化還元応答の評価，静電的な効果による ITS の配向性と電子授受の関係を検討するために，スルホン基数の異なるインジゴイオンとの定性的な評価を行った．また，アミノ末端を有する長鎖アルキルチオール，アミノウンデカンチオール単分子膜修飾電極を用いて，ITS の交流インピーダンス応答からアミノ基の効果を電子移動速度の面から評価した．最後にエチレンジアミン，トリエチレントラミン等のアミン類を共存させた ITS の酸化還元応答からアミノ基が ITS の酸化還元に及ぼす影響を検討した．

2 実験

2.1 チオール系単分子膜電極の作製

金電極は，十分に洗浄した導電性ガラス基盤上 (約 1 cm^2) にイオンコーター (Eiko, IB-5) を用いて金をイオンスパッタし，0.2M-HClO₄ 水溶液中で電位掃引することによって，金表面を活性化したものを準備した．電位掃引は，0 ~ 1.5V vs. Ag / AgCl の間を 10 サイクル，電位掃引速度 100mV/s で行った．表面処理後の電極はエタノール (関東化学，蛍光分析用) で水分を取り除き，10mM ($M = \text{mol dm}^{-3}$) チオールを含むエタノール溶液に 2 ~ 3 時間浸漬し，金表面上に自己

集合させた．その他のチオール類も同様に行ったが，シスタミンと DL-ホモシステインは水溶液にして自己集合単分子膜を作成した．使用したチオールを Fig. 1 に示す．チオール類は全て市販(Aldrich, アミノウンデカンチオールのみ Dojindo) のものを使用した．

2.2 電気化学測定

修飾電極を用いたインジゴイオンの酸化還元挙動の評価は，サイクリックボルタノメトリー(CV)と交流インピーダンス法を用いて行った．参照極と対極はそれぞれ Ag / AgCl 電極と白金板($> 10 \text{ cm}^2$)を使用した．金電極の面積は作成した電極によって異なるため，電流密度に換算して測定結果とした．支持電解質は再結晶した塩化カリウムを 0.2M 水溶液とし，緩衝液を加えることで任意の pH に調製した．また，酸化還元物質としてインジゴカルミン(Aldrich)，インジゴトリスルホン酸(Aldrich)，ITS(Aldrich)を用いた．すべての電気化学測定前には溶存酸素を除去するために窒素で充分脱気した．インピーダンス測定は NF 回路設計ブロック社製の S-5020 の周波数特性分析器をポテンシostat(SEIKO, EG&G, 263A)に接続し，周波数範囲 $10^{-2} \sim 10^4 \text{ Hz}$ ，交流信号の振幅 10mV で測定した．インピーダンス応答は酸化還元種を含む溶液を定電位電解によって任意の酸化体・還元体組成とし，その平衡電位で測定を行った．

3 結果と考察

3.1 末端にアミノ基を有するチオール単分子膜によるインジゴイオンの酸化還元応答

Scheme 1 に示すように ITS は酸化還元にプロトンが関与する 2 電子 2 プロトン反応であり，pH6 の裸の金電極では pH2 の場合よりも可逆性が低下する．しかし，ATP 電極では pH 2 の場合よりも pH 6 の方が可逆性の良い波形を示す．既に報告¹⁴⁾したように，分子鎖長が ATP と比較的類似するアミノ基を含むチオール単分子膜では ATP と同様，pH 6 で ITS の可逆性の良い波形を得ることが出来た．サイクリックボルタモグラムから得られる酸化ピーク電位，還元ピーク電位の差 (ΔE_p) は測定掃引速度における電極反応の可逆性を知る良い指標である．拡散過程において可逆系二電子反応の場合， ΔE_p は 30 mV となる．

Fig. 2 に裸の金電極, ATP 電極, DL-ホモシステイン修飾電極を用いた場合の ITS のサイクリックボルタモグラム (pH 2, 6) を示す. pH 2 の場合, ATP 電極では ITS の還元電流が鋭く大きな波形を示し, ITS の吸着が推測できるものの, 三種類の電極を比較すると, ΔE_p はあまり差が生じていない. 一方で, pH 6 の場合, ATP 電極を用いると, 非常に可逆性の良い波形が得られ, 末端にカルボン酸が存在する DL-ホモシステイン膜電極では可逆性の悪い結果となった. ΔE_p は速い電位掃引速度の方が変化が顕著であるため, 電位掃引速度 300 mV s^{-1} での ATP, シスタミン, 4-メルカプトピリジン, DL-ホモシステイン修飾電極を用いて ITS の CV を行った. ΔE_p の pH 依存性を Fig. 3 に示す. pH 1~8 において, 4-メルカプトピリジン膜では常に裸の金電極よりも小さな値を示しており, アミノチオフェノール, シスタミン単分子膜では pH 3~8 において ΔE_p は裸の金電極よりも十分に小さい値を示した. 一方, アミノ基とカルボキシル基を有する DL-ホモシステイン膜では pH 2 以下において裸の金電極とほぼ同等の値を示したが, pH 3 以上においては裸の金電極よりも大きな値を示した. 即ちカルボン酸が解離しているため生ずる負電荷が膜界面にあるため, ITS との静電的反発により可逆性が低下しているものと考えられる. ATP と 4-メルカプトピリジンは単分子膜において pK 値はそれぞれ, 6.9 ± 0.5 , 4.6 ± 0.5 と報告¹⁸⁾されており, 酸性領域ではアミノ基に対するプロトン付加率は高いことが分かる. ITS の濃度を変え pH 2 と pH 6 の CV で得られた ITS の還元ピーク電流の変化を Fig. 4 に示す. 可逆性の良い波形が得られた pH 2 の裸の金電極および, pH 6 の ATP 電極では低濃度領域でも還元ピーク電流値が濃度に比例した. また, 可逆性の悪い pH 6 の裸の場合, ピーク電流値は小さい値となった. 一方, pH 2 の ATP 電極では ITS 濃度 0 に外挿してもピーク電流値は原点を通過しなかった. 特に 0.01 mM ITS の場合, 電位掃引速度 100 mV s^{-1} で ΔE_p は 15 mV となったこともふまえると, pH 2 では ATP 単分子膜表面で ITS を静電的に吸着し, pH 6 では ITS の吸着が起きていないといえる. 即ち, アミノ基に対するプロトン付加によるチオール膜表面の正電荷が ITS の電子授受を阻害すると考えられる. さらに, 静電的な効果によるインジゴイオンの電極への配向を検討するためにスルホン基数の異なるインジゴイオンを準備し, ATP 電極でそれぞれのインジゴイオンの CV を行った. ΔE_p の pH 依存性を Fig. 5 に示す. 酸性領域でのピーク電位は吸着波が混在するため, その ΔE_p は必ずしも電子移動速度を十分に反映している値とは言えないが, スルホン基数の数が減少するほど, pH- ΔE_p 曲線は正

にシフトしており、いずれのインジゴイオンも中性領域では可逆性の良い波形が得られた。pH 2 ではスルホン基の数が最も少ないインジゴカルミンで顕著な還元吸着波が得られたことから、電極表面への吸着が必ずしもスルホン基との静電的な作用のみでないことを示しているものの、チオール末端の窒素部位が完全にプロトン化してカチオンとなった状態では、インジゴイオンの吸着が生じ、電極界面濃度が増加するにも関わらず、電子移動速度を増加しないことを示した。また、中性領域において膜表面の正電荷が弱まりインジゴイオンが吸着しにくい状態において、インジゴイオンの電子移動を触媒的に増加させていることを示した。インジゴカルミンは疎水的な吸着の影響から他の二つのインジゴイオンに比べ、 ΔE_p が大きくなっているものと考えられるが、吸着因子が異なっても、中性領域で同様の速い電子移動が見られることから、インジゴイオンの配向が電子移動速度の増加に関与していないものと考えられる。

3.2 アミノウンデカンチオール電極によるインジゴイオンの交流周波数応答

ITS の配向が電子移動速度の増加に関与していないならば、電極 ITS 間の距離が大きくなっても、アミノ基が末端に存在していれば電子移動は可能であると考えられる。従って、長鎖のアミノウンデカンチオール電極で同様に ITS の酸化還元応答を試みた。分子ワイヤとして飽和アルキル鎖と共役系分子との伝導性の違いは報告されている^{2, 3)} ように、アミノウンデカンチオール単分子膜修飾電極ではその分子鎖長の影響で、酸化還元物質であるトリスフェナントロリンコバルトの酸化還元を全く示さない (Fig. 6)。一方、ITS で pH6 で酸化還元電流を得ることが出来た (Fig. 7)。 ΔE_p は電位掃引速度 100mV s^{-1} において 320 mV と裸の金電極の $\Delta E_p = 260\text{ mV}$ よりも若干広いものの、還元電流は裸の金電極よりも大きな値を示していることが分かる。比較として、分子鎖長がアミノウンデカンチオールよりも短いオクタンチオールを単分子膜として同様の実験を行ったところ、ITS の酸化還元ピークは観測できなかった。すなわち、ITS の酸化還元反応速度を支配する要因として、チオール系単分子膜電極表面に存在する窒素部位が大きな鍵を握っていることが推測出来る。アミノウンデカンチオール電極により、インジゴイオンに対するアミノ基の効果を明確化するために、pH 6 におけるインジゴイオン溶液中での交流周波数応答を測定した。典型的な 0.1mM -ITS 溶液中のインピーダンスプロットを Fig. 8 に示す。測定電位

は溶液中の ITS の酸化体と還元体の比が 1/1 とした場合の平衡電位におけるデータである．裸の金電極もアミノウンデカンチオール膜電極でも高周波数領域では半円が，低周波数領域では拡散による傾き 45° の直線部分がみられた．半円の大きさは裸の金電極の場合に比べ，アミノウンデカンチオール修飾電極の場合には小さな半円となった．Randles 等価回路を用いて，全体のセルインピーダンス(Z)を表すと次の式となる¹⁹⁾．

$$Z = R + [j\omega C + \{r + \sigma\omega^{-1/2}(1-j)\}^{-1}]^{-1} \quad (1)$$

R は周波数無限大における ohmic 抵抗であり， C はファラデーインピーダンスと並列に入った容量， r は電荷移動抵抗， σ は Warburg 係数で， ω は角周波数， j は虚数単位を表している．

インピーダンスプロットで描かれる半円の大きさは，(1)式における r であり，インジゴイオンの還元率 0.5 で極小を示すことから，界面の電荷移動抵抗と見なすことが出来る． r と電子移動速度定数(k^0)との関係は以下の式で表すことが出来る¹⁹⁾．

$$r^{-1} = n^2 F^2 k^0 R^{-1} T^{-1} C_{\text{ox}} (1-\alpha) C_{\text{red}} \alpha \quad (2)$$

は移動係数であり， C_{ox} と C_{red} はレドックスイオン中の酸化体および還元体の濃度である． n は反応電子数， F はファラデー定数， T は温度であり，ここでの R は気体定数である．両辺の対数をとると

$$-\ln r C_{\text{ox}} = -\alpha \ln (C_{\text{ox}} / C_{\text{red}}) + \ln n^2 F^2 k^0 R^{-1} T^{-1} \quad (3)$$

と表せる．ITS の酸化率を変化させた周波数応答からそれぞれの酸化率における電荷移動抵抗を求め，式(3)に従ってプロットしたものが Fig. 9 である．裸の金電極ではプロットが全て下方となった r の極小値は裸の金電極の場合 $7.4 \pm 0.1 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ であり，アミノウンデカンチオールでは $3.4 \pm 0.1 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ が得られた．Fig. 9 の直線の切片より k^0 を算出したところ，裸の金電極の場合 $1.2 \pm 0.5 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ であり，アミノウンデカンチオールでは $3.5 \pm 0.3 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ となった．pH6 では，アミノウンデカンチオール単分子膜による速度定数は裸

の金電極での値よりも2倍以上大きくなっており、長鎖のチオールで電極・ITS間の電子移動距離が大きくなっているにもかかわらず、裸の場合よりも電子移動速度が速くなっていることを示した。比較として、先の報告では研磨した金電極を基板とし、測定時のITS濃度が異なるものの、pH 6の場合のATP電極では $1.6 \pm 0.1 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ という大きな値を示している¹⁴⁾ことを考慮すると、アミノウンデカンチオール電極においても末端のアミノ基がITSの酸化還元応答速度に影響を及ぼしているものと考えることが出来る。

3.3 アミン類添加によるインジゴイオンの酸化還元応答

アミノ基が完全にプロトン付加していない場合にITSの早い電子移動が観測されていることから、測定溶液中にアルキルアミンを添加することでITSとの相互作用の検討を行った。アミン類としてエチレンジアミン($pK_{a1} = 7.6$, $pK_{a2} = 10.7$)とトリエチレンテトラミン($pK_{a1} = 3.3$, $pK_{a2} = 6.7$, $pK_{a3} = 9.2$, $pK_{a4} = 9.9$)を使用し、それぞれを0.1 mM ITS水溶液に1 mMとなるよう添加した溶液で裸の金電極を用いてサイクリックボルタンメトリーを行った。二種のアミン類の pK 値を考慮し、溶液をpH 8に調整した結果をFig. 10に示す。裸の金電極の場合、pH 8ではさらに可逆性が低下し、100 mV s^{-1} におけるITSの ΔE_p は280 mVにもなるが、エチレンジアミン、トリエチレンテトラミンを加えると、共に可逆性が良くなった。特にトリエチレンテトラミンの場合、ITSの ΔE_p は45 mVまで小さくなっていることが分かる。100 mV s^{-1} 以下の電位掃引速度でも、還元ピーク電流が電位掃引速度の平方根と比例関係にあることから、ITSの強い吸着は考えにくい。しかし、エチレンジアミン溶液中に電極を浸し続けると、可逆性は低下し、20時間後には酸化ピークが不明瞭となった(Fig. 11)。同様の結果はトリエチレンテトラミンでも確認しており、同じ溶液で、電極を電解活性処理後測定すると、再び可逆性の良い酸化還元波が得られたことから、アミン類の電極上への吸着状態が時間と共に変化していることを示唆した。溶液中でのアミン類とインジゴイオンとの会合状態を検討するため、吸光度測定によるITSの吸収波長変化の確認とサイクリックボルタンメトリーによるITSの拡散定数の算出を行った。吸光度測定では0.01 mM ITSに1 mMのエチレンジアミン、ATPをそれぞれ添加し、測定を行ったが、ITSの吸収ピーク波長はシフトしなかった。拡散定数の算出にはCVで得られたボルタモグラムより、可逆系とし

て充分取り扱える走査速度 10 mV s^{-1} 以下で電位掃引速度，及び濃度変化を利用して算出した． 1 mM エチレンジアミン，トリエチレンジアミンを含む $\text{pH } 8$ の場合の拡散定数は $\text{pH } 2$ の裸電極， $\text{pH } 6$ の ATP 電極による ITS の拡散定数 $2.5 \pm 0.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と同値となった．ITS の吸収波長や拡散定数が変化しないことから，溶液中では ITS とアミン類は強く会合していないことを表している．よって，エチレンジアミンやトリエチレンジアミンは電極上に吸着することで ATP 電極同様の効果が得られていると考えられる．トリエチレンテトラミンの方がエチレンジアミンよりも可逆性の良い波形が得られた理由はアミノ基の pK 値とそれに関連して電極へのアミン類の吸着状態の違いによるものと考えることが出来る．また，ATP 電極ほど ITS の酸化還元の効果は顕著でない原因はアミノ基が配列良く電極表面に存在しないため，及び，プロトン付加よりカチオン状態のアミノ基が多く存在することによる ITS の共吸着が影響するものと考えられる．

以上の結果より，アミノ基はインジゴイオンの酸化還元速度を触媒的に増加していることを示した．この増加はアミノ基に対するプロトン付加率が比較的小さい場合に生じる現象であることから，アミノ基・インジゴイオン間の静電的相互作用によるものではなく，電子移動速度を促進するための最適なプロトン付加状態による相互作用の存在を表している．我々ははじめにインジゴイオンの電極に対する配向性が電子授受速度の促進の一因と考えた．しかし，インジゴイオンのスルホン基数を変えた場合の結果，及びアミン類をただ添加したのみの本実験においてインジゴイオンの可逆的な電極反応が得られたことから，厳密な配向性が必ずしも必要でないことを示した．従って，もう一つの要因として提示したアミノ基とインジゴイオンのカルボニル酸素との弱い水素結合が関係すると考えられる．即ち，インジゴイオンの酸化還元の際に電子授受と共にプロトンが必要となるため，近接したアミノ基からのプロトン授受が電子授受速度の触媒的増加に関与しているものと考えられる．

4．まとめ

本報の結果は以下の 4 項目にまとめられる．

- (1) アミノ基によるインジゴイオンの触媒的な電子移動速度の増加により，アミノウンデカンチオール単分子膜の様にインジゴイオンと電極との間

に距離があるにも関わらず，酸化還元反応を可能とする．

- (2) 静電的，及び疎水的相互作用による電極表面への強い吸着はインジゴイオンの電極表面濃度を増加するが，電子移動を促進する因子とはならない．
- (3) 中性領域における裸の金電極を用いたインジゴイオンの酸化還元反応はインジゴイオンを含む溶液にただアミン類を加えるのみで飛躍的に可逆性が向上し，速い酸化還元応答を得ることが出来る．
- (4) アミノ基とインジゴイオンとの相互作用は溶液中で互いが会合するほど強いものではないことから，インジゴイオンに近接するアミノ基からのプロトン授受が電子授受速度の触媒的增加の要因であることを示唆した．

文献

- 1) K. Uosaki, T. Kondo, X.-Q. Zhang, and M. Yanagida, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 8367 (1997).
- 2) S. B. Sachs, S. P. Dudek, R. P. Hsung, L. R. Sita, J. F. Smalley, M. D. Newton, S. W. Feldberg, and C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 10563 (1997).
- 3) L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones II, D. L. Allara, J. Tour, and P. S. Weiss, *Science*, **271**, 1705 (1996).
- 4) R. Andreu and W. R. Fawcett, *J. Phys. Chem.*, **98**, 12753 (1994).
- 5) C. P. Smith and H. S. White, *Langmuir*, **9**, 1 (1993).
- 6) H. O. Finklea, *Electroanalytical Chemistry, A Series of Advances* (Eds A. J. Bard, I. Rubinstein), vol. 19, Marcel Dekker, New York, p. 109, (1996).
- 7) I. Willner, A. Doron, E. Katz, S. Levi, and A. J. Frank, *Langmuir*, **12**, 946 (1996).
- 8) R. Blonder, I. Willner, and A. F. Buckmann, *Langmuir*, **120**, 9335 (1998).
- 9) I. Turyan and D. Mandler, *Anal. Chem.*, **69**, 894 (1997).
- 10) V. Molinero, E.J. Calvo, *J. Electroanal. Chem.*, **445**, 17 (1998).
- 11) A.B. Kasmi, J.M. Wallace, E.F. Bowden, S.M. Binet, R.J. Linderman, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 225 (1998).

- 12) Z. Zhang, S. Hou, Z. Zhu, and Z. Liu, *Langmuir*, **16**, 537 (2000).
- 13) H. Imahori, H. Norieda, Y. Nishimura, I. Yamazaki, K. Higuchi, N. Kato, T. Motohiro, H. Yamada, K. Tamaki, M. Arimura, and Y. Sakata, *JPhys. Chem. B*, **104**, 1253 (2000).
- 14) A. S. Viana, S. Leupold, F. -P. Montforts, and L. M. Abrantes, *Electrochim. Acta*, **50**, 2807 (2005).
- 15) E. Kats, M. L.-Dagan, and I Willner, *J. Electroanal. Chem.*, **408**, 107 (1996).
- 16) T. Yamaguchi, K. Takahashi, and T. Komura, *Denki Kagaku (presently Electrochemistry)*, **66**, 713 (1998) [in Japanese].
- 17) T. Yamaguchi, K. Takahashi, and T. Komura, *Electrochemistry*, **67**, 843 (1999) [in Japanese].
- 18) M. A. Bryant and R. M. Crooks, *Langmuir*, **9**, 385 (1993).
- 19) T. Osaka, N. Oyama, and T. Osaka *Denkikagakuho Kisosokutei-manual*, Kodansyua, Tokyo, p. 157 (1989) [in Japanese].

Scheme 1 The redox reaction of ITS.

Fig.1

Fig. 2 Cyclic voltammograms of 0.5 mM ITS in 0.2 M KCl solutions at bare gold(- -), ATP (—), and *DL*-homocysteine monolayer-modified (- · -) electrodes. The solution pH was (a) pH 2 and (b) pH 6. Electrode area, 0.02 cm²; potential scan rate, 100 mV s⁻¹.

Fig. 3 Peak potential separation of 0.5 mM ITS as a function of pH: —, ATP monolayer; ···, cystamine monolayer; - · -, 4-mercaptopyridine monolayer; - - -, *DL*-homocysteine monolayer; —, bare gold electrode. Scan rate was 300 mV s⁻¹.

Fig. 4 Cathodic peak current densities of ITS plotted against concentration of ITS: —, bare Au at pH 2; ···, bare Au at pH 6; - · -, ATP at pH 2; - - -, ATP at pH 6. Scan rate was 100 mV s⁻¹.

Fig. 5 Peak to peak potential separation of 0.1 mM indigodi- (—), tri- (···), and tetrasulfonate (- · -) ion at ATP monolayer electrode as a function of solution pH. Scan rate was 100 mV s⁻¹.

Fig. 6 Cyclic voltammograms of 1 mM [Co(phen)₃]³⁺ at 11-amino-1-undecanethiol monolayer modified Au electrodes in 0.2 M KCl solution, pH 6 for scan rate 100 mV s⁻¹. (a) Bare Au and (b) 11-amino-1-undecanethiol monolayer electrode.

Fig. 7 Cyclic voltammograms of 0.1 mM ITS at various monolayer modified Au electrodes in 0.2 M KCl solution, pH 6 for scan rate 100 mV s⁻¹. (a) bare Au, (b) 11-amino-1-undecanethiol, (c) ATP, and (d) octanethiol monolayer electrode.

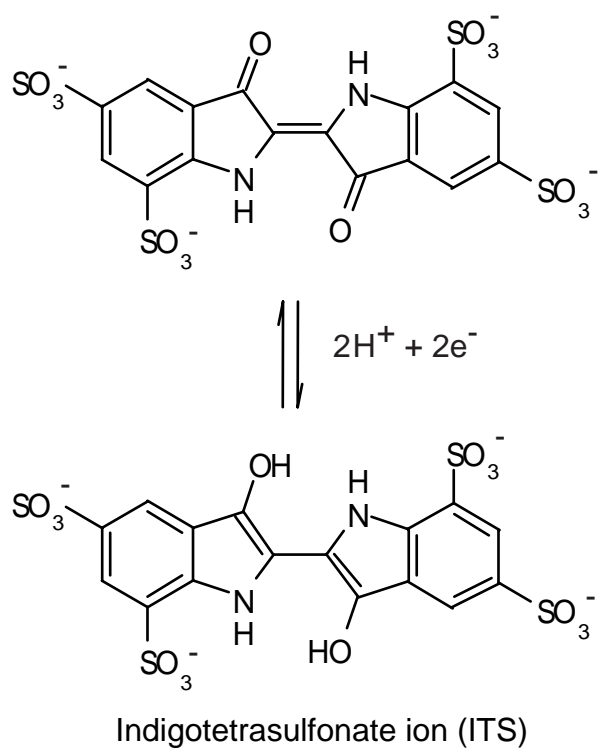
Fig. 8 Impedance spectra of a bare Au (—) and an 11-amino-1-undecanethiol monolayer (···) electrodes in 0.19 M KCl and 10 mM phosphate buffer, pH 8. Electrode potential = - 0.193 V. Numerical values in the figure exhibit frequencies in Hz.

Fig. 9 Plots of $\ln(r C_{ox})$ versus $\ln(C_{ox} / C_{red})$ for at various monolayer modified Au

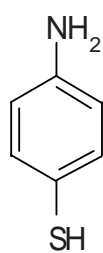
electrodes in 0.1 mM ITS + 0.2 M KCl solution, pH 6. (), Bare Au; (), 11-amino-1-undecanethiol; (), ATP modified electrode.

Fig. 10 Cyclic voltammograms of 0.1 mM ITS in 0.2 M KCl solution, pH 8 (a), containing 1 mM triethylenetetramine (b), and ethylenediamine(c) at bare Au electrode for scan rate 100 mV s^{-1} .

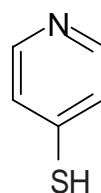
Fig. 11 Cyclic voltammograms of 0.1 mM ITS in 0.2 M KCl solution, pH 8 containing 1 mM ethylenediamine at bare Au electrode for scan rate 100 mV s^{-1} . The immersion time of the same solution were (a) 0 hr, (b) 2hr, and (c) 20hr.



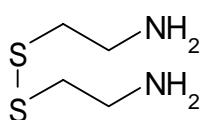
Scheme 1
Takahiro YAMAGUCHI, Yuta ENDO, Teruhisa KOMURA, Kohshin TAKAHASHI



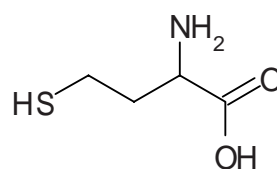
4-Aminothiophenol



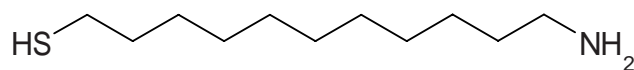
4-Mercaptopyridine



Cystamine



DL-Homocysteine



11-amino-1-undecanethiol

Fig. 1

Takahiro YAMAGUCHI, Yuta ENDO, Teruhisa KOMURA, Kohshin TAKAHASHI

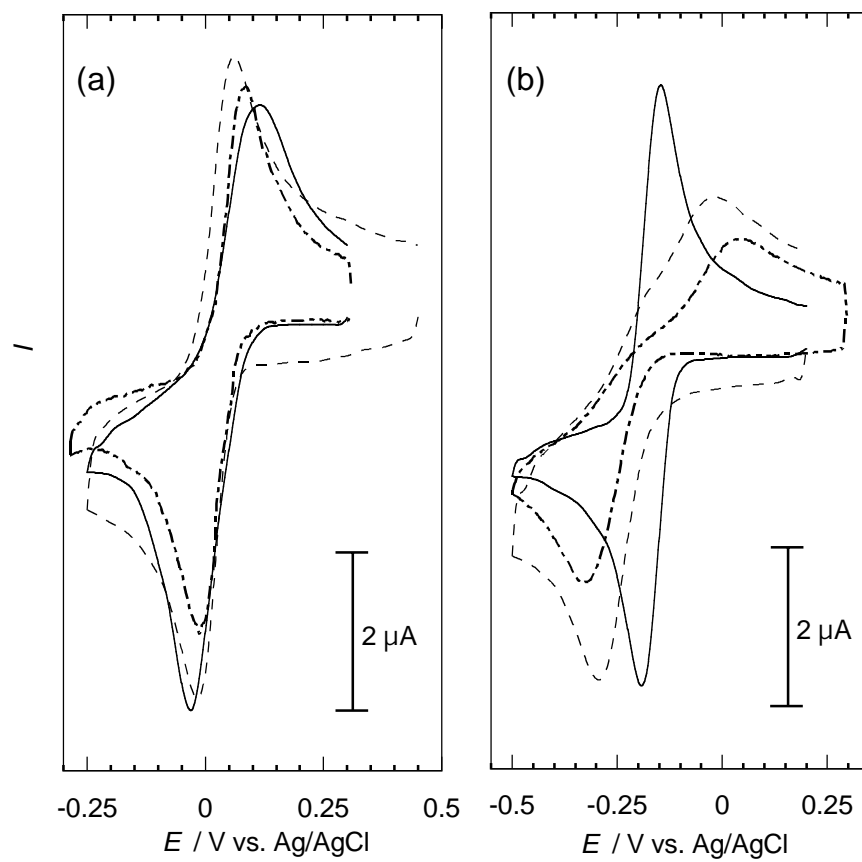


Fig. 2
Takahiro YAMAGUCHI, Yuta ENDO, Teruhisa KOMURA, Kohshin TAKAHASHI

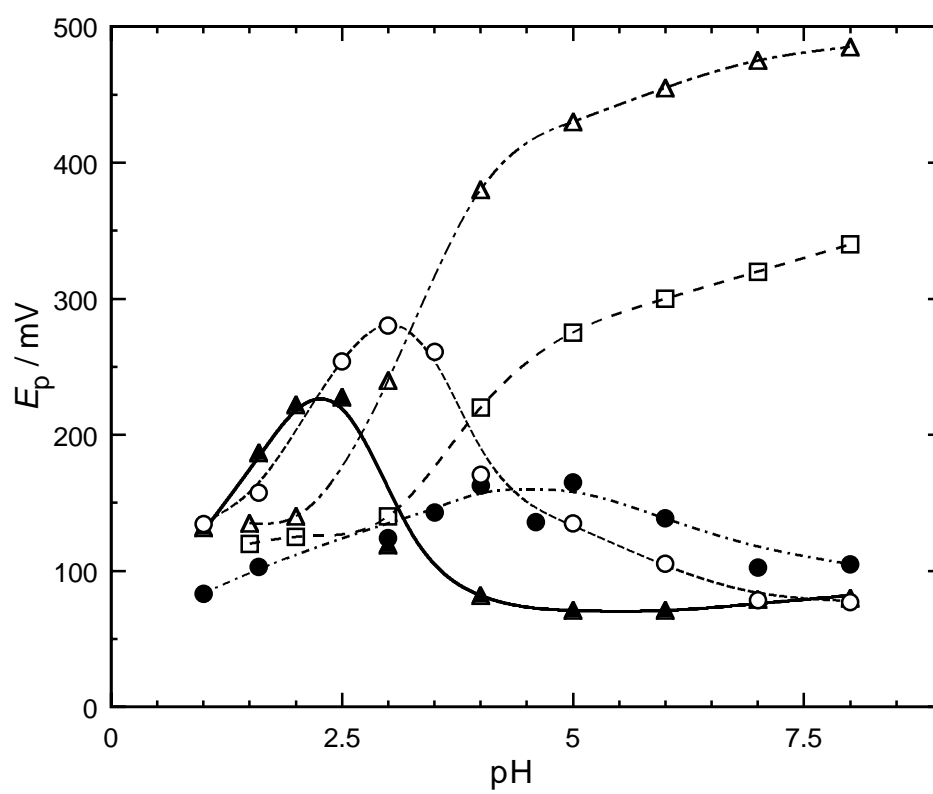


Fig. 3
 Takahiro YAMAGUCHI, Yuta ENDO, Teruhisa KOMURA, Kohshin TAKAHASHI

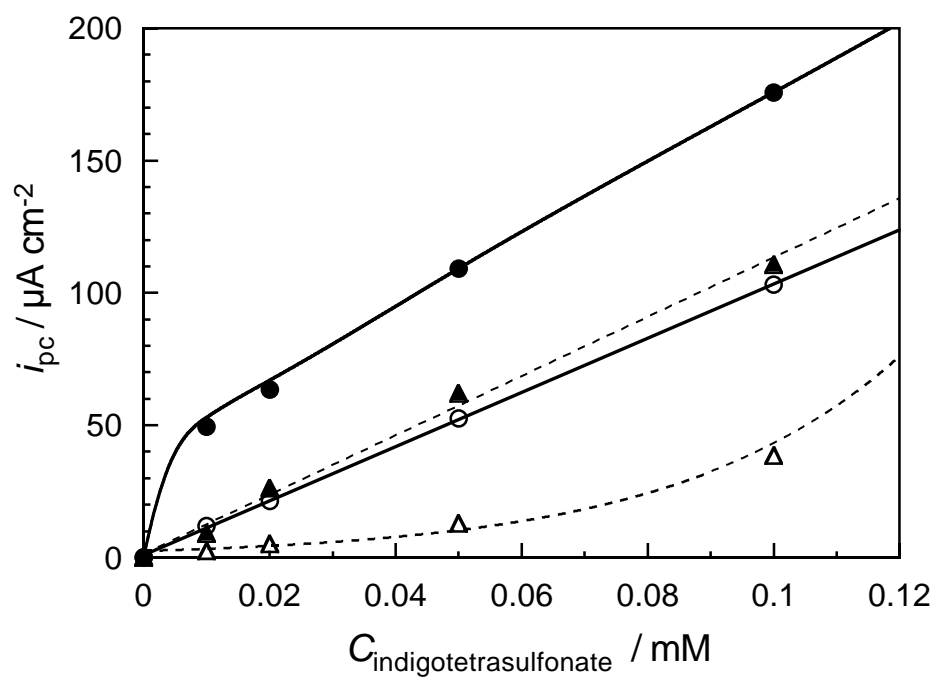


Fig. 4
Takahiro YAMAGUCHI, Yuta ENDO, Teruhisa KOMURA, Kohshin TAKAHASHI

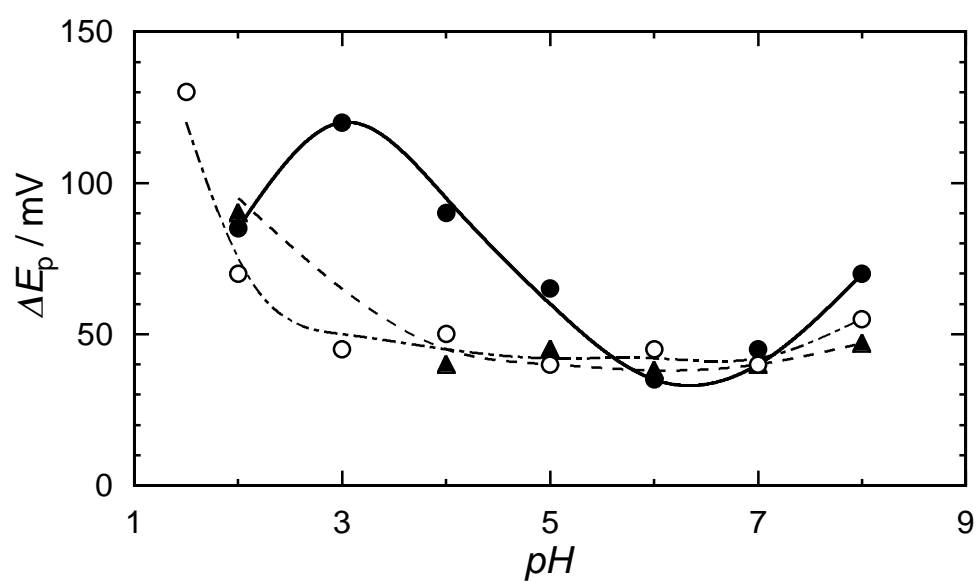


Fig. 5
Takahiro YAMAGUCHI, Yuta ENDO, Teruhisa KOMURA, Kohshin TAKAHASHI

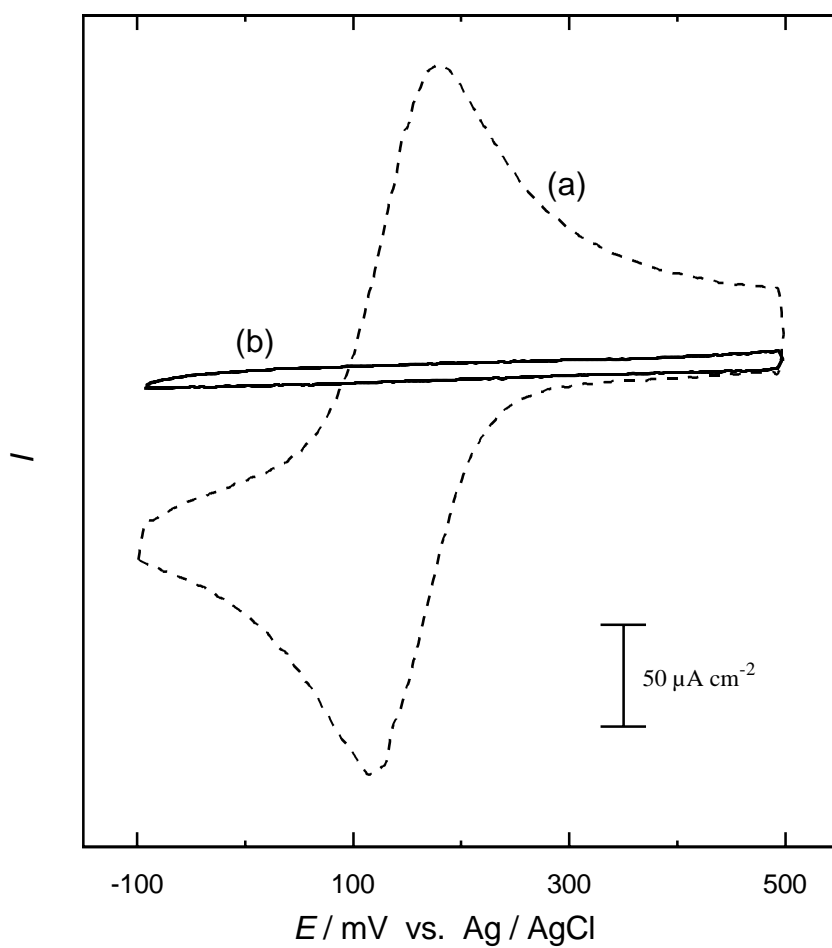


Fig. 6
Takahiro YAMAGUCHI, Yuta ENDO, Teruhisa KOMURA, Kohshin TAKAHASHI

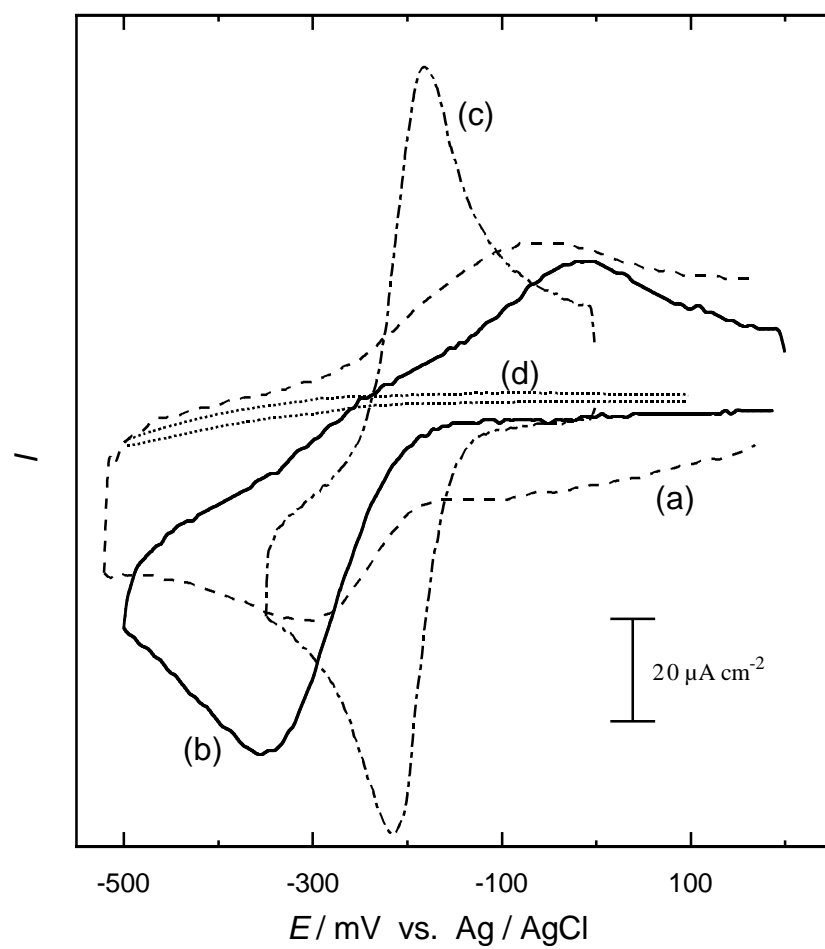


Fig. 7
Takahiro YAMAGUCHI, Yuta ENDO, Teruhisa KOMURA, Kohshin TAKAHASHI

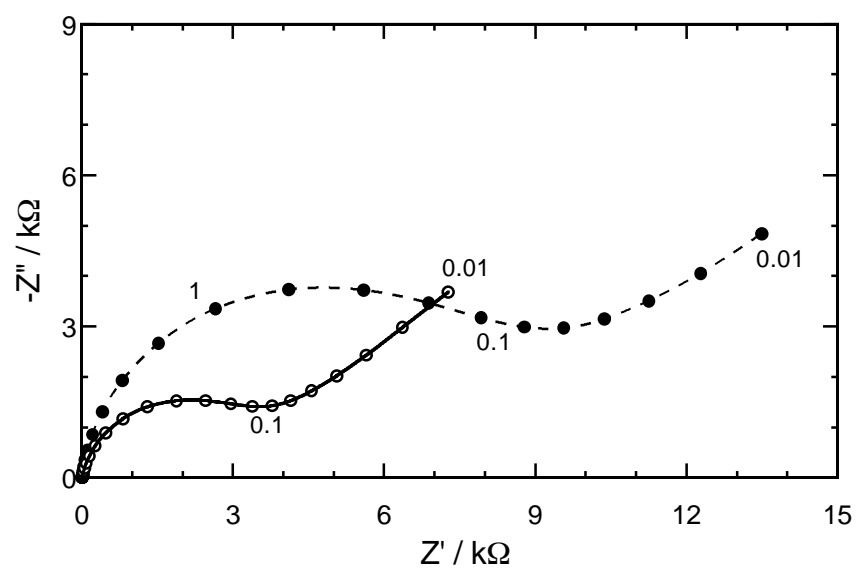


Fig.8
Takahiro YAMAGUCHI, Yuta ENDO, Teruhisa KOMURA, Kohshin TAKAHASHI

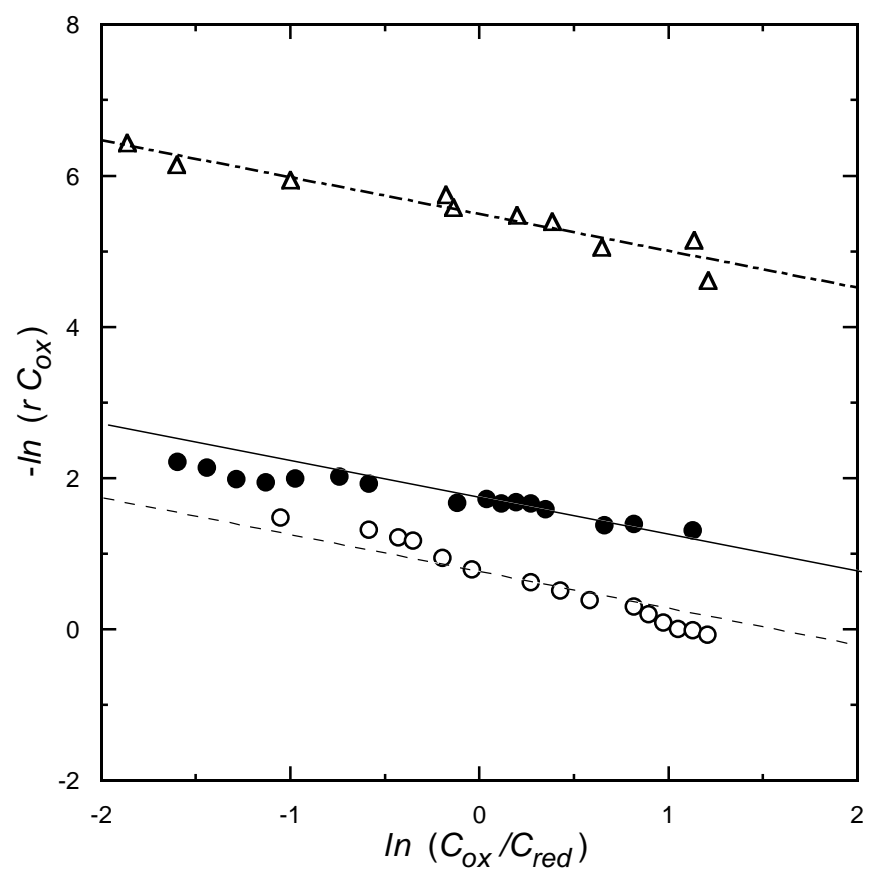


Fig. 9
Takahiro YAMAGUCHI, Yuta ENDO, Teruhisa KOMURA, Kohshin TAKAHASHI

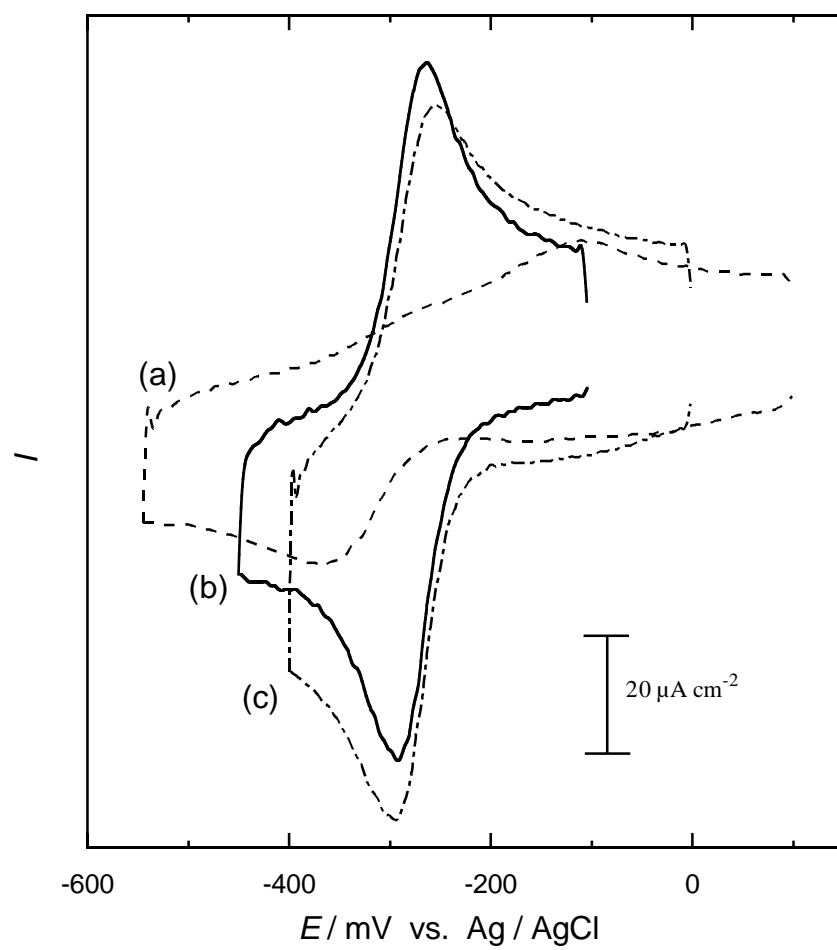


Fig. 10
Takahiro YAMAGUCHI, Yuta ENDO, Teruhisa KOMURA, Kohshin TAKAHASHI

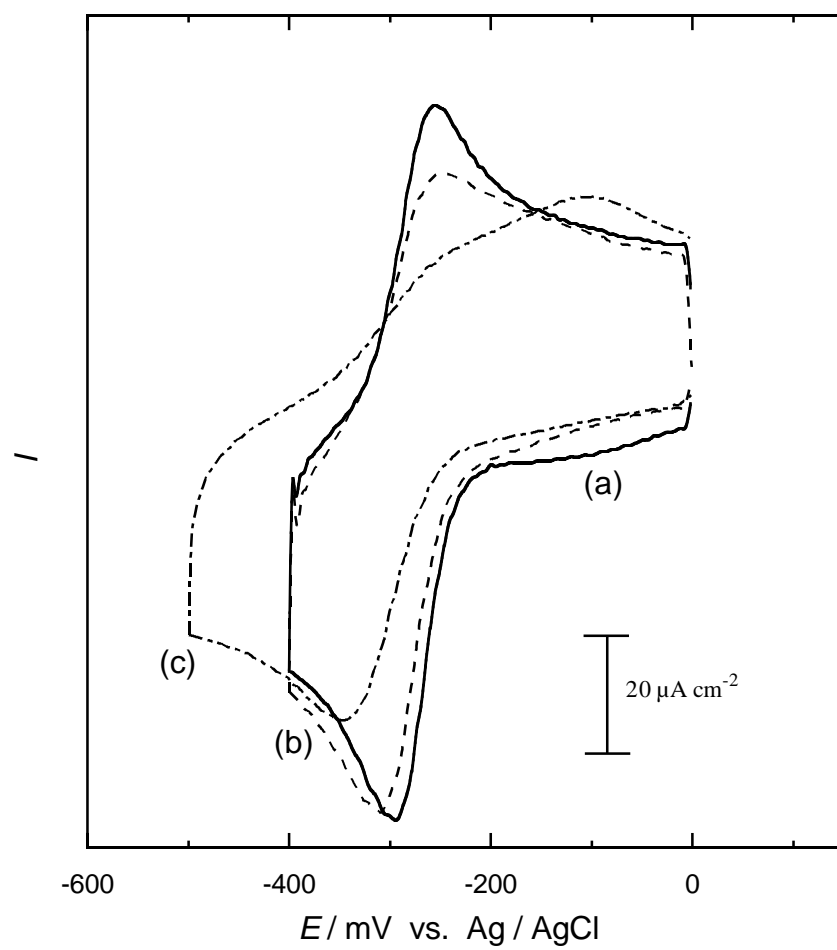


Fig. 11
Takahiro YAMAGUCHI, Yuta ENDO, Teruhisa KOMURA, Kohshin TAKAHASHI